

AL

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06036760

(43)Date of publication of application:
10. 02. 1994

(51) Int. Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number:
04193966

(71)Applicant: FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing: 21.07.1992 (72)Inventor:

SUZUKI TAKASHI
YAMAMOTO KOHEI
HINO YOSHIHISA
HARADA YOSHIRO
NAGURA HIDEAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep the discharge potential high and flat and prevent the sudden voltage reduction and a trouble caused by it by using a material mixed with another carbon material capable of storing or releasing a preset quantity of lithium into graphite for a carbon material.

CONSTITUTION: A mixture of natural or artificial graphite and another carbon material capable of storing or releasing lithium at 5-30vol.% against graphite is used for a carbon material in a nonaqueous electrolyte secondary battery using the carbon material for a negative electrode. The vol.% is defined as $B/A \times 100$, where A is the undoped volume obtained when lithium is doped into the carbon material made of natural or artificial graphite at a certain current density with counter electrodes made of a lithium metal used until the inter-terminal voltage is made 0v then lithium is released until 1.0v is attained, and B is the undoped volume obtained after the similar action for

another carbon material capable of storing and releasing lithium. The discharge voltage is kept high and flat, and the sudden voltage reduction can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18. 12. 1998

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-36760

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-193966

(22)出願日 平成4年(1992)7月21日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

(72)発明者 山本 浩平

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

(72)発明者 日野 義久

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

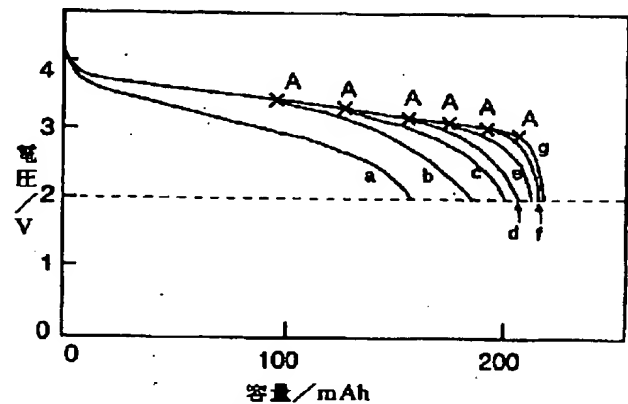
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 放電電位を高く平坦に保つことができ、電池作動中に残存容量が僅かになった場合に両極間電圧を緩やかに減少させることにより、突然の電圧低下およびこれに伴う不具合を防止した。

【構成】 負極に炭素質材料を用いた非水電解液二次電池において、前記炭素質材料は天然または人工黒鉛と、該黒鉛に対して5〜30容量%のリチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料との混合物である。ここで言う容量%は、対極をリチウム金属としてある電流密度で前記天然または人工黒鉛からなる炭素質材料へ端子間電圧0vになるまでリチウムをドープし、その後1.0vになるまでこのリチウムを放出した場合に得られる脱ドープ容量Aと、前記リチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料に対して同様な操作を行った結果得られた脱ドープ容量Bとの百分比 $=B/A \times 100$ で現される数値として定義される。



負極構成NG/CKの電池電圧曲線

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極に炭素質材料を用いた非水電解液二次電池において、前記炭素質材料は天然または人工黒鉛と、該黒鉛に対して5〜30容量%のリチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料との混合物である（但しここで言う容量%は、対極をリチウム金属としてある電流密度で前記天然または人工黒鉛からなる炭素質材料へ端子間電圧0Vになるまでリチウムをドープし、その後1.0Vになるまでこのリチウムを放出した場合に得られる脱ドープ容量Aと、前記リチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料に対して同様な操作を行った結果得られた脱ドープ容量Bとの百分比 $=B/A \times 100$ で現される数値として定義される）ことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記天然または人工黒鉛の黒鉛構造は、002面の面間隔に相当するX線回折ピークの半幅値が 1° 以下で、X線広角回折により求めた002面の面間隔d002が3.35〜3.42オングストローム、結晶子の大きさLcが100〜500オングストロームであり、

前記他の炭素質材料の結晶構造及び特性は、X線広角回折により求めた002面の面間隔が3.43〜3.9オングストローム、C軸方向の結晶子の大きさLcが9〜99オングストロームであり、レーザ回折式粒度測定装置により測定した平均粒度が0.01〜50 μm 、BE T法により求めた窒素吸着比表面積が10〜300 m^2/g 、H/C原子比が0.15以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電池作動中に残存容量が僅かになった場合に両極間電圧が緩やかに減少すべく特性を改良した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 002面の面間隔に相当するX線回折ピークの半幅値が 1° 以下で、002面の面間隔d002が3.35〜3.42オングストローム、結晶子の大きさ(Lc)が100〜500オングストロームの黒鉛構造を有する微粉状炭素質材料を負極に用いたリチウム二次電池は、電池の放電中に閉回路電圧が高電圧を長時間維持できるため、他の炭素質材料を負極に用いるよりもエネルギー密度が高く、高性能である。

【0003】 これに対し、例えば任意の有機高分子化合物や、その複合物を不活性ガスまたは窒素ガス雰囲気下で最高温度900〜1800 $^\circ\text{C}$ で高温焼成したものや、ピッチコークスを微粉碎した炭素質等、x線回折により求めた002面の面間隔d002が3.43〜3.9オングストローム、C軸方向の結晶子の大きさLcが9〜99オングストロームの黒鉛構造を有するものをリチウム二次電池の負極に用いた場合、すぐれた寿命特性を示すものの、充放電カーブにおいて放電深度に対する電

圧変化が大きくその電池容量は前記黒鉛構造を有する炭素質材料を負極に用いた場合よりも放電終止電圧の設定値に大きく依存することになる。

【0004】 一例として、除湿空気雰囲気中で、高純度化処理を行った天然黒鉛に、電解質として LiClO_4 1Mをエチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒中に溶解させたものを非水電解液、対極をリチウム金属として、 Li/Li^+ 電位基準で0Vになるまで電流密度0.5 mA/cm^2 の定電流でリチウムを吸蔵した後、電流密度0.5 mA/cm^2 の定電流でリチウムを放出させた場合の電圧曲線を図1に示す。なお、この時天然黒鉛は純度99.99%、平均粒度7 μm 、X線広角回折によって求めた002面の面間隔が3.36オングストローム、C軸方向の結晶子の大きさLcが480オングストロームの中国産鱗片状天然黒鉛であって、この黒鉛には結着剤として5重量%のPTFEが含まれている。

【0005】 この図1からも明らかなように、天然黒鉛はリチウム放出時の端子間電圧0〜0.3Vの電圧領域でなだらかな平坦部を生じ、低い電圧範囲内で3.0Vまで放出できるリチウム量の85%以上を放出している。このような特性のため、該黒鉛材料を電池の負極材料として用いると、電池の放電中に閉回路電圧を高く長時間維持できることになり、他の炭素質材料を負極に用いるよりもエネルギー密度が高く高性能である。なおこの平坦部の長さおよびその平坦性は天然黒鉛の産地および種類によっても異なる。

【0006】 この天然黒鉛を負極とし、負極のリチウム吸蔵容量より過剰量の LiCoO_2 を正極とし、電解質として LiClO_4 1Mをエチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒中に溶解させたものを非水電解液とし、ポリプロピレン製セパレータと組合わせてリチウム二次電池を作製し、作動させると図2に示す放電カーブが得られる。但し、図2は電池組立後4.1Vまで充電させた後の放電曲線であり、放電末期まで平坦な電圧曲線を描いている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、負極を前記黒鉛構造を有する炭素質材料によって構成した電池は容量がなくなる直前、すなわち図2中の変極点A付近から電池電圧が急に降下する。このために電池使用者は使用されている電池の容量低下に気がつきにくく、電池使用機器を用いた作業の突然の中断や電池切れに伴う機器の一部破損を余儀無くされることがあった。

【0008】 例えばパーソナルコンピュータ等を電池駆動で作動させている場合、フロッピーディスクにデータを格納したりデータを読み込んでいる最中に突然電池電圧が急激に降下することがあれば、フロッピーディスクのデータ、システムが破壊される可能性がある。

【0009】 この現象の原因は、放電時に負極材料であ

るリチウム吸蔵状態の黒鉛が、放出可能なリチウム量の全てを放出し終わる直前の急激な電極電位の変化である。

【0010】この発明は以上の問題点を解決するものであって、その目的は、放電電位を高く平坦に保つことができ、電池作動中に残存容量が僅かになった場合に両極間電圧を緩やかに減少させることにより、突然の電圧低下およびこれに伴う不具合を防止した非水電解液二次電池を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、この発明の非水電解液二次電池は、負極に炭素質材料を用いた非水電解液二次電池において、前記炭素質材料は天然または人工黒鉛と、該黒鉛に対して5〜30容量%のリチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料との混合物であることを特徴とする。但しここで用いられる容量%は次のように定義される。すなわち、対極をリチウム金属としてある電流密度で前記天然または人工黒鉛からなる炭素質材料へ端子間電圧0Vになるまでリチウムをドープし、その後1.0Vになるまでこのリチウムを放出した場合に得られる脱ドープ容量 (mAh/g) Aと、前記リチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料に対して同様な操作を行った結果得られた脱ドープ容量Bとの百分比 $= B/A \times 100$ で現される。

【0012】前記天然または人工黒鉛は、002面の面間隔に相当するX線回折ピークの半幅値が 1° 以下で、002面の面間隔d002が3.35〜3.42オングストローム、結晶子の大きさ(Lc)が100〜500オングストロームの黒鉛構造を有する微粉状炭素質材料である。

【0013】この黒鉛材料の例としては、気相成長法によって得たカーボンファイバー(V.G.C.F)、PAN系、PICH系カーボンファイバーを不活性雰囲気下で1800〜3000℃に加熱処理して黒鉛化した人造黒鉛、(株)日本黒鉛、ロンザ社製の人工黒鉛、中国産、マダガスカル産等の天然黒鉛を高純度化処理したものが掲げられる。

【0014】以上の黒鉛に混合されるリチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料は、X線広角回折により求めた002面の面間隔が3.43〜3.9オングストローム、C軸方向の結晶子の大きさLcが9〜99オングストロームである構造を有し、レーザ回折式粒度測定装置により測定した平均粒度が0.01〜50μm、BET法により求めた窒素吸着比表面積が10〜300m²/g、H/C原子比が0.15以下である微粉状炭素質材料である。

【0015】なお、粒度が上記値より小さく、比表面積が上記値より大きいと、その炭素質材料は第1サイクルにおいてリチウムの吸蔵量は大きくなるものの、その後の(可逆的な)放出量が極端に小さくなるため、実用的

でない。この現象についての詳細は不明であるが、粒度が小さく比表面積の大きな炭素質材料は、その表面で電解液の分解などの副反応または競争反応が起こり易く、その生成物が堆積する結果、リチウムの炭素質材料へのインターカレーション、デインターカレーションが起りにくくなるためだと考えられる。

【0016】以上の炭素質材料は、一般に有機系高分子化合物を不活性ガスまたは窒素ガス雰囲気下で最高900〜1600℃に加熱処理して炭化すると得られる。この出発原料である有機系高分子化合物としては各種材料が可能であるが、例えばポリアクリロニトリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、メソフェーズピッチ、縮合性多環多核芳香族(COPNA樹脂)等が掲げられる。また、得られた炭化物としてカーボンブラックも良好な特性を示す。

【0017】次に両者の配合比を5〜30容量%の範囲に限定した理由について説明する。容量%は前述のように対極をリチウム金属としてある電流密度で前記天然または人工黒鉛からなる炭素質材料へ端子間電圧0Vになるまでリチウムをドープし、その後1.0Vになるまでこのリチウムを放出した場合に得られる脱ドープ容量 (mAh/g) Aと、前記リチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料に対して同様な操作を行った結果得られた脱ドープ容量Bとの百分比 $= B/A \times 100$ で現されるものであり、配合比率を定めるには、黒鉛構造を有していない炭素質材料の電気化学的特性、つまりリチウムの吸蔵放出が可能な量とそのときの電極電位の仕方によって適宜設定すれば良いのであるが、この炭素質材料の配合割合が5容量%を下回ると放電末期における負極電位の急激な変化が余り緩和されないし、30容量%を超えて多すぎると放電中の電池電圧を高電圧に保つ特性を生かせないので、前記の範囲に限定される。

【0018】なおA、Bの値を定める際の電流密度は、電池を完成させた後の用途に沿って決定すべきであって、完成電池に必要とされる電流値から電極面積を割った値にすることが望ましい。例えば高負荷放電を必要とする機器をその用途とする場合、A、Bの電流密度は高くなければならないし、低負荷放電の場合は低くてもよいのである。これらはいずれも炭素質材料がリチウムの吸蔵・放出を行う場合の利用率が、電流密度によって変化することに起因しており、一般に電流密度の高い方が、その利用率は低くなることが知られている。

【0019】以上の混合物に結着剤をまぜ合わせ混練造粒して負極を構成する一方、正極としてリチウムの吸蔵、放出が可能な酸化物、硫化物を用い、セパレータ、非水電解液などとともに組合わせれば、リチウム二次電池が得られる。電池形態は扁平形、スパイラル形いずれの形態も可能である。

【0020】正極材料としては、この種の電池に使用されるものであれば如何なるものであってもよいが、特に十分な量のリチウムを含んだ材料を用いることが好ましい。例えば $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ や、一般式 Li MO_2 (但し、MはCo, Niの少なくとも1種または混合物を表し、 LiCoO_2 や $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 等がある) で表される複合金属酸化物層やリチウムを含んだ層間化合物が好適である。

【0021】非水電解液としては誘起溶媒と電解質を適宜組合わせて調整されるが、これら有機溶媒と電解質もこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能であり、有機溶媒としては、例えばアロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジオキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホランがある。また電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 等が掲げられる。

【0022】

【作用】以上の構成の負極からリチウムを電気化学的に放出する場合には、まず黒鉛に吸蔵されていたリチウムから放出される。これはリチウムが吸蔵された黒鉛の方が混合された同様な状態の他の炭素質材料よりもリチウムが吸蔵、放出される電極電位が卑であるからである。

【0023】この電気化学反応が進行し、黒鉛からある程度のリチウムが放出されると、負極合剤全体の電極電位が貴な方向に移行する結果、リチウム吸蔵状態のもう一方の炭素質材料がリチウムの吸蔵放出を行う電極電位まで到達し、ここからも同時にリチウムが放出されるようになる。

【0024】放電が進行し、負極合剤の電極電位がさらに貴な方向に移行すると他の炭素質材料から放出されるリチウム量が増加し、黒鉛から放出されるリチウム量は減少する。これは黒鉛から放出される電位は卑で、平坦性があるのに対し、他の炭素質材料からリチウムが放出される電位はそれよりも貴で平坦性がなく、放電中電気化学反応の進行とともに、より早く貴な方向へ移行する各々の特性のためである。

【0025】

【発明の効果】本発明では、次の効果がある。すなわち、以上の混合物からなる負極合剤により電池を構成することによって、通常放電状態では黒鉛を負極材料とした利点である平坦性、つまりより卑な状態を安定に保つ結果電池電圧を高く安定に保持できる一方、電池容量がなくなる直前では電圧降下が緩やかになるため、電池容量が僅かであることを容易に認知でき、電池使用機器を用いた作業の突然の中断や電池切れに伴う機器の一部破損を未然に防止できる。

【0026】

【実施例】次に、この発明の実施例を説明する。但し本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0027】図12は本発明による単3形リチウム二次電池の構造を示すものである。このリチウム二次電池は基本的には従来と同様に、正極1、負極2の間にポリプロピレン製多孔質フィルムからなるセパレータ3を挟んでスパイラル状に巻回して巻回要素を形成し、その上部に前記正極1側に接続する正極リード板4を、下部に前記負極2側に接続する負極リード板5を突出させた状態でPP絶縁板6aを介して有底筒形のケース6内に収装し、負極リード板5を有底筒形ケース6の内底面中心にスポット溶接により接続し、また安全弁付き正極端子板7の底部に正極リード板4をスポット溶接し、その後非水電解液をケース6内に注液し、正極端子板7を封口ガasket 8を介してケース6の開口に嵌め付け、カシメ付けることによって完成されたものである。

【0028】前記正極1は、正極活物質である LiCoO_2 と、導電材であるカーボン粉末とPTFEの水性ディスパージョンを重量比で100:10:10の割合で混合し、水でペースト状に混練したものを集電体を構成する厚さ30μmのステンレス箔の両面に塗着した後乾燥、圧延して所定の大きさに切断した帯状のもので、前記帯状の長手方向に直交して合剤の一部をかきとり、ここに正極リード板4をスポット溶接した。

【0029】なお、正極活物質の LiCoO_2 は酸化コバルト(CoO)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)をモル比で2:1に混合し空気中で900℃、48時間加熱したものをを用いた。また以上の材料の混合比率のうちPTFEの水性ディスパージョンの割合はそのうちの固形分の割合である。さらにこの時の正極1の理論充填電気量は500mAである。

【0030】前記負極2は、炭素質粉末とPTFEの水性ディスパージョンを重量比で100:5の割合とし水で混練したものをニッケル製エキスパンドメタルに圧入し、乾燥、切断して帯状に形成し、さらにこの長手方向と直交して一部をかきとりここにニッケル製負極リード板5をスポット溶接したものである。なお、PTFEの水性ディスパージョンの比率は前記と同様固形分の割合であり、負極中の炭素質粉末の重量は1.5gであり、後述する材料の組合わせにより作製した。

【0031】前記非水電解液は過塩素酸リチウム(LiClO_4)をエチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒中に1モル/1の割合で溶解した電解質であり、2.5mlを内部に注液後封口した。完成電池のサイズは単3形であり、直径14.5mm×50mmである。

【0032】前述の負極の炭素質粉末は黒鉛または他のリチウム吸蔵放出可能な炭素質材料との組合わせであり、それらの種類と物性値は以下の表1に示す通りであ

る。

*【表1】

【0033】

*

検討した炭素質材料とその物性値

NO	名 称	d 002	L c	略号
1	中国産燐片状天然黒鉛	3. 36	480	NG
2	石炭ピッチ系カーボンファイバー	3. 42	125	CF
3	石炭コークス	3. 45	43. 4	CK
4	カーボンブラック	3. 62	15. 5	CB
5	フェノール樹脂組成物	3. 88	9. 98	PR
6	メソフェーズピッチカーボン	3. 48	29. 1	MP

詳細：

NO. 1…純度99. 99%、平均粒径7 μ m

NO. 4…原料：クレオソート、製造法：オイルファーネス法

NO. 5…炭化温度200℃2時間、500℃2時間、1000℃2時間

表中の数値単位…オングストローム

なお、前記1～6の各材料単体からなる負極シートに対して対極をリチウム金属とし、 Li/Li^+ 電位基準で0Vになるまで電流密度0. 5mA/cm² の定電流でリチウムを吸蔵した後、対極をリチウム金属として電流密度0. 5mA/cm² の定電流でリチウムを放出させた場合の電圧曲線を図1及び図3～7に示す。なお、図1、図3に示す黒鉛系NG、CFの場合には平坦でなだらかな曲線を描き、図4～図7に示す黒鉛以外の炭素質材料CK、CB、PR、MPの場合には平坦性はないものとなっている。

【0034】以上の材料における、負極の炭素質材料の組合わせは、NG/CK、NG/CB、CF/MP、CF/PRであり、それぞれ表2に示す混合割合となって※

※いる。なお、混合割合の容量%は、この場合対極をリチウム金属として電流密度0. 5mA/cm² の定電流で前記天然または人工黒鉛からなる炭素質材料へ端子間電圧0Vになるまでリチウムをドープし、その後1. 0Vになるまでこのリチウムを電流密度0. 5mA/cm² の定電流で放出した場合に得られる脱ドープ容量 (mAh/g) Aと、前記リチウム吸蔵放出可能な他の炭素質材料に対して同様な操作を行った結果得られた脱ドープ容量Bとの百分比=B/A×100で現され、前記図1、図3～図7に示す個々の材料の特性を参照してその混合割合が決定される。

【0035】

【表2】

サンプル 番号	黒鉛に対する混合 割合 (容量%)	混合割合の帰属 (本発明範囲か否か)
a	100	従 来
b	50	比較範囲
c	30	本発明範囲
d	15	本発明範囲
e	5	本発明範囲
f	3	比較範囲
g	0	従 来

次に各組成の電池を上限電圧4.1V、下限電圧2.0Vとして定電流で第1サイクルの充放電を行ったところ、図8～11の放電曲線を得られた。なお、図中Aは放電末期における電圧が急激に変化する変極点を示している。

【0036】この図8～11に示すように、a、bの配合における黒鉛以外のリチウム吸蔵放出可能な炭素質材料が100、50 (容量%) の場合には放電曲線の平坦性がなく、高電圧を維持できないことが明らかである。これに対し、f、gの配合における黒鉛が97～100 (容量%) の場合には従来と同様放電末期における変極点Aから急激な電位の低下が認められる。

【0037】これに対し、各図からも明らかなように高電圧及び平坦性を維持し、放電末期の電圧低下度合いを検知可能な状態まで緩和するためにはc～eの配合である5～30 (容量%) の範囲に配合することが適当であり、それぞれの変極点Aから完全に容量切れとなるまでに電圧降下が緩やかでかなりの時間があり、電池使用機器側の警告表示や動作の緩慢状態を使用者側が気付くことによって、機器停止や充電、電池交換などの対策に対する十分な余裕時間を得ることになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】天然黒鉛からリチウムを放出した場合における*

*電圧曲線を示すグラフである。

【図2】負極が天然黒鉛からなっている電池電圧曲線を示すグラフである。

【図3】石炭系カーボンファイバからリチウムを放出した場合における電圧曲線を示すグラフである。

【図4】石炭コークスからリチウムを放出した場合における電圧曲線を示すグラフである。

【図5】カーボンブラックからリチウムを放出した場合における電圧曲線を示すグラフである。

【図6】フェノール樹脂炭化物からリチウムを放出した場合における電圧曲線を示すグラフである。

【図7】メソフェーズピッチカーボンからリチウムを放出した場合における電圧曲線を示すグラフである。

【図8】NG/CKの組合わせによる負極を用いた電池電圧曲線を示すグラフである。

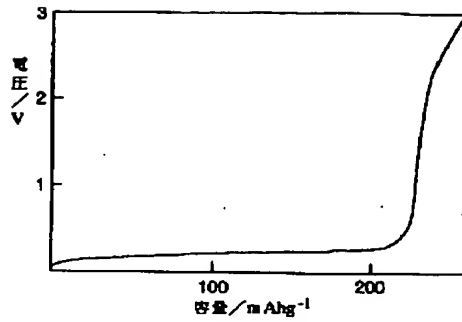
【図9】NG/CBの組合わせによる負極を用いた電池電圧曲線を示すグラフである。

【図10】CF/MPの組合わせによる負極を用いた電池電圧曲線を示すグラフである。

【図11】CF/PRの組合わせによる負極を用いた電池電圧曲線を示すグラフである。

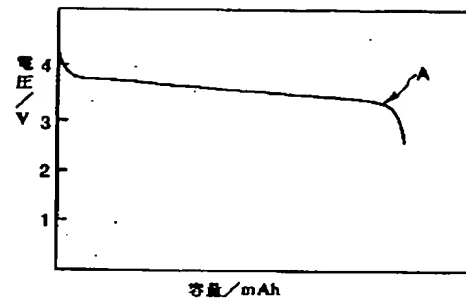
【図12】本発明を適用したスパイラル形リチウム二次電池の構造例を示す断面図である。

【図1】

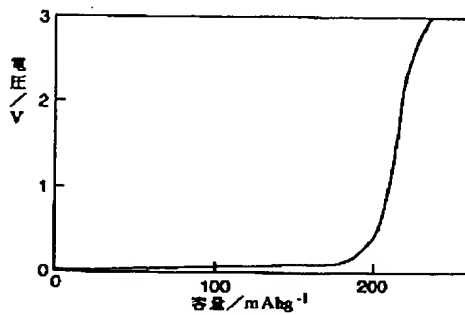


天然黒鉛のリチウム放出時の電位変化

【図2】

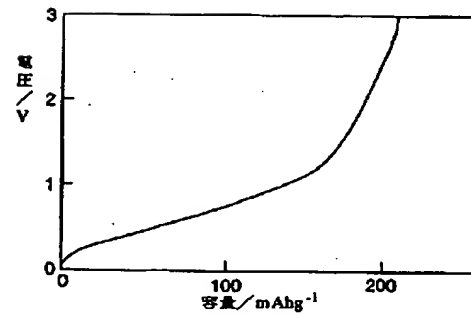


【図3】



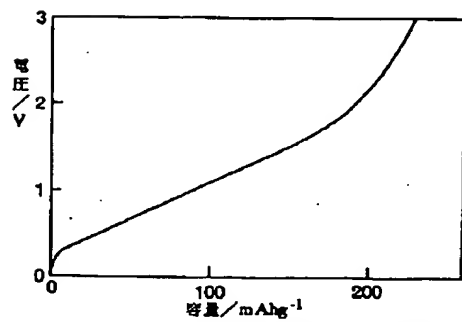
石炭系カーボンファイバーのリチウム放出時の電位変化

【図4】



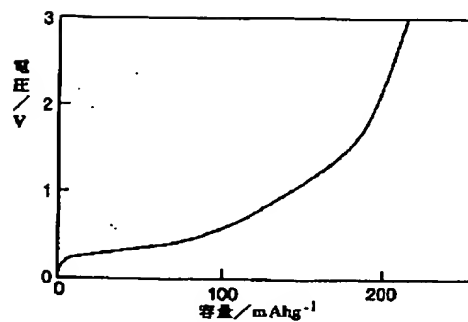
石炭コークスのリチウム放出時の電位変化

【図5】



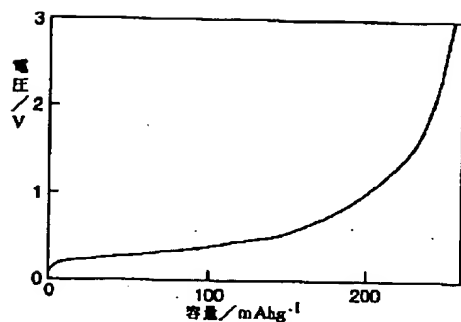
カーボンブラックのリチウム放出時の電位変化

【図6】



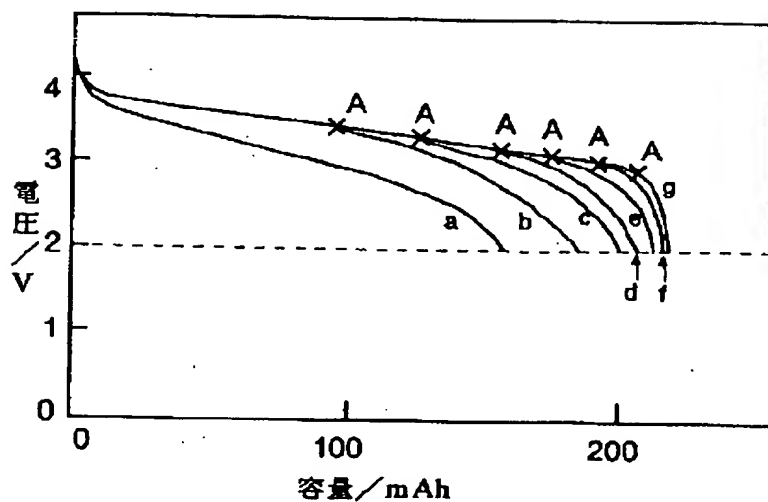
フェノール樹脂炭化物のリチウム放出時の電位変化

【図7】



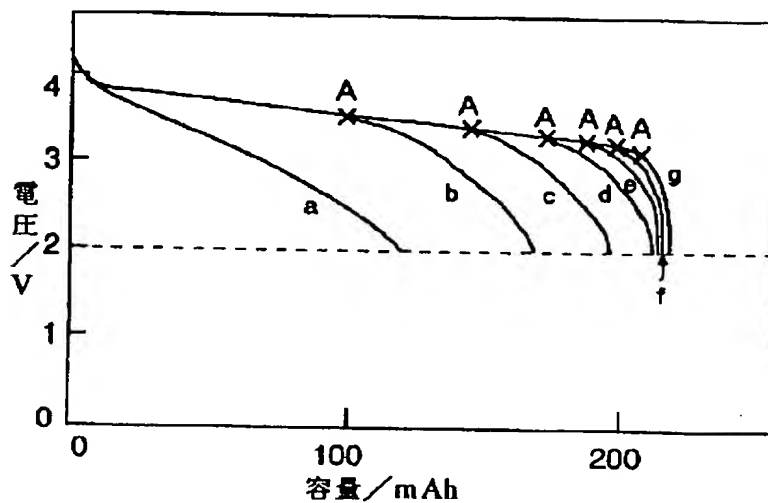
メソフェーズピッチカーボンのリチウム放出時の電位変化

【図8】



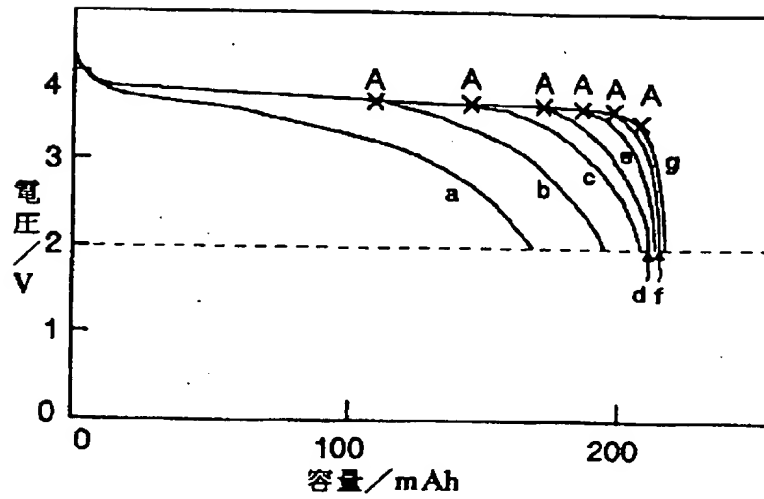
負極構成NG/CKの電池電圧曲線

【図9】



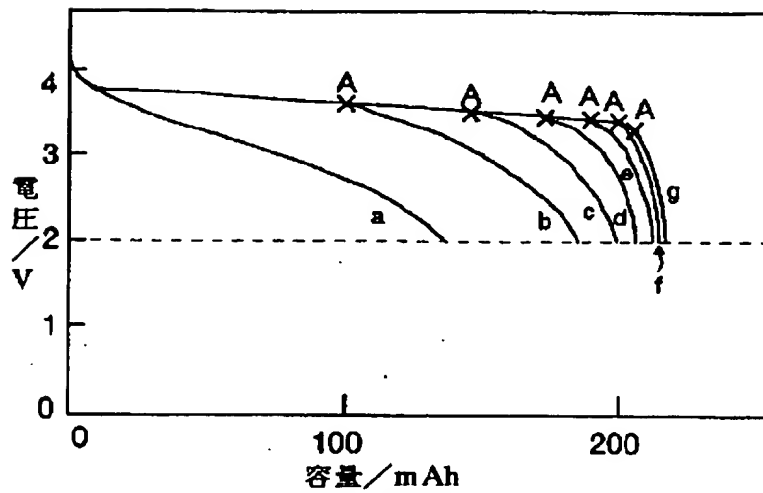
負極構成NG/CBの電池電圧曲線

【図10】



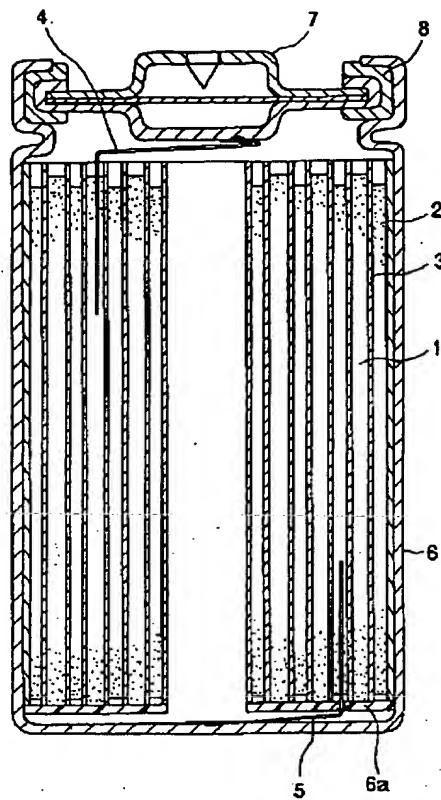
負極構成CF/MPの電池電圧曲線

【図11】



負極構成CF/PRの電池電圧曲線

【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 吉郎
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 名倉 秀哲
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内